

⑤

Int. Cl.:

C 08 g. 41/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑥

Deutsche Kl.: 39 b5, 41/02

⑦

⑧

⑨

⑩

⑪

# Offenlegungsschrift 1933 997

Aktenzeichen: P 19 33 997.0

Anmeldetag: 4. Juli 1969

Offenlegungstag: 26. Februar 1970

Ausstellungspriorität: —

⑫

Unionspriorität

⑬

Datum: 23. Juli 1968

⑭

Land: V. St. v. Amerika

⑮

Aktenzeichen: 746766

⑯

Bezeichnung: Wärmestabilisiertes Polycaproamidharz

⑰

Zusatz zu: —

⑱

Ausscheidung aus: —

⑲

Anmelder: Allied Chemical Corp., New York, N.Y. (V. St. A.)

Vertreter: Willrath, Dr. Hans-Heinrich; Weber, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. Dieter;  
Patentanwälte, 6200 Wiesbaden

⑳

Als Erfinder benannt: Schonberg, Elliot A., East Orange; Dap Geze; Irvington (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

BEST AVAILABLE COPY

1933997

Dr. Hans-Heinrich Willrath

Dr. Dieter Weber

PATENTANWÄLTE

Telegraphenadresse: WILLPATENT

Postfach: Frankfurt/Main 47 63

Bank: Dresdner Bank AG, Wiesbaden

Konto Nr. 276 007

D - 62 WIESBADEN, 1. Juli 1969

Postfach 1327

II/88

Gesamte-Prüfung-Gebühr 25

Telefon (06121) 27 27 20

File 5200 - 1039

1933997

Allied Chemical Corporation

40 Rector Street

New York, New York, USA

-----  
Wärmestabilisiertes Polycaproamidharz  
-----

Priorität: vom 23. Juli 1968 in USA,

Serial-Nr. 746 766  
-----

Die Erfindung betrifft wärmestabilisierte, filmbildende Polycaproamidharze, die im wesentlichen lochbeständige Filme bilden. Speziell befaßt sich die Erfindung mit einem Polycaproamidharz, das einen lochbeständigen Film bildet und worin der Gehalt an mit Wasser extrahierbaren Bestandteilen zwischen 4 und 6 Gew.-% liegt.

Es wurde erkannt, daß Polycaproamidfilme mit Vorteil beispielsweise bei der Fabrikation von an Metall gebundenen Wabenabschnitten für Luftfahrzeuge und für die Vakuumbeutelformung glasfaserverstärkter Strukturen verwendet werden können.

Für diese Zwecke verwendete Polycaproamidfilme müssen geeignete Wärmestabilität, hohe Dehnung, Beständigkeit gegen Sticheintrisse

BEST AVAILABLE COPY

und Lochbildung, Wasserunlöslichkeit, Beständigkeit gegen Biegebrüche und Spannungsbrüche, Haftung auf Dichtungsmitteln, geringe Schrumpfung sowie hohe Abriebbeständigkeit besitzen.

Mit Metall verbinden, wie es hier gemeint ist, steht in engem Zusammenhang mit der Herstellung von Außenhautabschnitten für Flugzeuge. Diese Außenhautabschnitte sind dünne Blätter aus Aluminium, die auf ein oder beiden Seiten eine mit Klebstoff laminierte Wabenverstärkung besitzen, worin typischerweise verwendete Klebstoffsysteme Epoxyleber, Nylonepoxyleber, phenolische Nitrilkleber, phenolische Vinylkleber und phenolische Epoxyleber sind. Metall bindende Anordnungen werden üblicherweise auf einer großen ebenen Tafel ausgelegt und dann mit einer Vakuumdecke aus Kunststoff bedeckt, wobei die Decke mit der Tafel mit Hilfe eines Kittartigen Harzes verbunden wird. Im allgemeinen wird dann auf die Decke ein Vakuum angelegt, und die gesamte zusammengesetzte Struktur wird in einen Autoklaven bei Drücken bis zu etwa 5 Atmosphären (75 p.s.i.) und Temperaturen bis zu etwa 204° C (400° F) während Härtungszyklen so lang wie etwa 4 Stunden gegeben.

Polycaproamidfilme, die für die Vakuumbeutelformungsanwendung geeignet sind, werden im allgemeinen für die Herstellung von verstärkten Kunststoffteilen verwendet. Gewöhnlich wird ein harzgetränktes Verstärkungsmaterial, das aus einer Kombination von Verstärkungsmaterial und ungehärtetem Harz besteht, in die Form und in den Vakuumbeutel gegeben. An den Beutel wird dann ein Vakuum angelegt, wobei Atmosphärendruck aus dem harzgetränkten Verstärkungsmaterial eingeschlossene Luft und überschüssiges Harz herausdrängt. Die geformte Einheit wird dann

BEST AVAILABLE COPY

009809/1722

bis zu etwa 4 Stunden bei einer Temperatur von etwa  $177^{\circ}\text{C}$  ( $350^{\circ}\text{F}$ ) gehärtet. Nach Beendigung dieses Zyklus wird der Beutel geöffnet und das fertige verstärkte Produkt entfernt. Polycapramidfilme, die für diesen Zweck verwendet werden, müssen gut ziehbar sein, um sich den Kurven des harzgetränkten Verstärkungsmaterials anzupassen, und eine gute Entformbarkeit des Formlings ergeben.

Polycapramidfilme, die für die oben beschriebenen Zwecke verwendet werden, erfordern die Aufrechterhaltung eines Vakuums in der Hülle der Filmschließung, damit der auf die Außenwand der Hülle ausgeübte Druck erfolgreich die erwünschte Bindung oder Formung bewirken kann. Die wirksamsten Bindungs- oder Formungsergebnisse erhält man, wenn ein totales Vakuum unter der Filmhülle aufrechterhalten wurde, doch bilden sich oftmals Sticheinrisse und Löcher in der Filmhülle entsprechend den Konturen des in der Hülle enthaltenen Gegenstandes und dem Ausmaß, in dem der Film während der Behandlung strapaziert wurde. Daher ist es erwünscht, einen Film zu verwenden, worin die Neigung zur Sticheinrisbildung und Lochbildung minimal ist.

Nach der vorliegenden Erfindung erhält man einen Polycapramidfilm, der für Metallbindung und Formung mit stark verbesserter Widerstandsfähigkeit gegen Sticheinrisse und Lochbildung geeignet ist, und dieser Film wird aus einem monomeren, weichgemachten Harz gebildet.

Andere Aufgaben und Vorteile der Erfindung werden aus der folgenden Beschreibung offenbar.

BEST AVAILABLE COPY

Die Erfindung betrifft ein Polycaproamidharz und lochbildungsbeständige Filme daraus, wobei das Harz einen Gehalt an mit Wasser extrahierbaren Bestandteilen von etwa 4 bis 6 Gew.-% besitzt. Der hohe Monomergehalt des Harzes führt zu einem Harz mit niedriger Viskosität, aus dem ein sehr flexibler Film hergestellt werden kann. Eine Methode zur Herstellung des flexiblen Filmes ist in der USA-Patentschrift 3 387 068 von William C. Soudder beschrieben, jedoch können Filme ähnlich brauchbarer Qualität auch nach bekannten Filmblasverfahren gewonnen werden.

Die Harzzusammensetzung nach der Erfindung enthält mit Wasser extrahierbare Bestandteile in einer Menge zwischen 4 und 6 Gew.-% der Zusammensetzung, wobei die mit Wasser extrahierbaren Bestandteile vorzugsweise aus unumgesetztem, ungewaschenem  $\epsilon$ -Caprolactanmonomer bestehen. Die Zusammensetzung nach der Erfindung enthält außerdem einen Wassergehalt von 0,15 %, Kupfer-II-chlorid im Bereich von 40 bis 50 ppm und einen minimalen Kaliumjodidgehalt von 0,2 Gew.-%. Der Rest der Zusammensetzung besteht aus einem Polycaproamid, vorzugsweise aus  $\epsilon$ -Caprolactan.

Das in der Harzzusammensetzung enthaltene Caprolactanmonomer wirkt als Weichmacher und verleiht dem Film Flexibilität, während Kupfer-II-chlorid und Kaliumjodid ihm Hitzestabilität verleihen. Wenn es erwünscht ist, die Harzzusammensetzung in Pelletform zu bringen, wird ein übliches Oberflächenschmiermittel für Harzpellets, vorzugsweise Natriumstearat, auf die Pellets aufgestäubt, so daß es etwa 0,08 bis 0,20 Gew.-% der Zusammensetzung bildet.

BEST AVAILABLE COPY

Bestandteile	1	2
Extrahierbare Bestandteile	1,0% (1)	8 - 11% (1)
Feuchtigkeit	0,1% (1)	0,1% (1)
Natriumstearat	0,07 - 0,13% (1)	-
Kupfer-II-chlorid	40 - 50 ppm	40 - 50 ppm
Kaliumjodid	0,2% (1)	0,2% (1)
ε -Polycaproamid	Rest	Rest

(1) Gewichts-% der Zusammensetzung

Die oben angegebenen Prozentsätze der extrahierbaren Bestandteile für die Ansätze 1 und 2 sind die maximal erwünschten Mengen dieser Bestandteile, während die oben für die Ansätze 1 und 2 angegebenen Prozentsätze für Feuchtigkeit die maximal zulässigen Mengen dieses Bestandteiles sind. Die oben für die Ansätze 1 und 2 angegebenen Prozentsätze für Kaliumjodid sind jedoch die minimal erwünschten Mengen dieses Bestandteiles.

Aus der Harzzusammensetzung nach der vorliegenden Erfindung hergestellte Filme wurden einem Gelbo-Flex-Test unterzogen, um die Nadellochbildungsbeständigkeit zu bestimmen. Die Gelbo-Testvorrichtung besteht im wesentlichen aus einem stationären Kopf von 8,9 cm (3 1/2 Zoll) Durchmesser und einem beweglichen Kopf von 8,9 cm (3 1/2 Zoll) Durchmesser, die in einem Abstand von 16,5 cm (6 1/2 Zoll) von Fläche zu Fläche in der Ausgangsposition des Schlages entfernt sind. Die die Probe tragenden

BEST AVAILABLE COPY

Schultern sind 1,3 cm (1/2 Zoll) breit. Ein Filmprobestück von 20 x 30 cm wird auf beiden Köpfen derart festgeklammert, daß es einen Zylinder bildet. Die Bewegung des beweglichen Kopfes wird durch eine genützte Welle eingestellt, mit der dieser Kopf verbunden ist. Zur Untersuchung von Filmproben bewegt sich der bewegliche Kopf 13,3 cm (5 1/4 Zoll) in jeder Richtung und zwar derart, daß er der Probe eine um 270° verdrehende Bewegung erteilt. Das Biegen erfolgt mit einer Geschwindigkeit von 44 Zyklen je Minute während einer Zeit von 10 Minuten, und danach wird die Probe aus der Apparatur entfernt und auf einem feuchten Papierhandtuch ausgebreitet. Die Probe wurde dann mit Stempelfarbe beschichtet, und die Zahl der Nadellocher wurde bestimmt, indem man die durch das Papier hindurchgedrungenen Flecke auszählte.

Wenn man verschiedene Filmproben, die aus der Harzzusammensetzung nach der vorliegenden Erfindung hergestellt worden waren, dem Gelbo-Flex-Test unterzog, fand man, daß die Nadellochbildung auf durchschnittlich etwa 5 Nadellocher je Quadratfuß begrenzt war. Diese verbesserte Nadellochbildungsbeständigkeit stellt eine wesentliche und sehr erwünschte Verbesserung für die Anwendung von Filmen bei Form- und Bindungsmethoden dar.

BEST AVAILABLE COPY

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Wärmestabilisiertes Polycaproatidharz zur Herstellung eines im wesentlichen lochbildungsbeständigen Filmes, gekennzeichnet durch einen Gehalt von etwa 4 bis 6 Gew.-% mit Wasser extrahierbarer Bestandteile, die aus unumgesetztem, unausgewaschenem  $\epsilon$ -Caprolactammonomer bestehen, einen Wassergehalt von etwa 0,15 Gew.-%, einen Gehalt an Kupfer-II-chlorid im Bereich von 40 bis 50 ppm, einen minimalen Gehalt von 0,2 Gew.-% Kaliumjodid und einen Restgehalt aus  $\epsilon$ -Polycaprolactam.
2. Polycaproatidharz nach Anspruch 1 in Pelletform, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich Natriumstearat in einer Menge von 0,08 bis 0,20 Gew.-% enthält.
3. Im wesentlichen lochbildungsbeständiger Polycaproatidfilm, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 4 bis 6 Gew.-%  $\epsilon$ -Caprolactammonomer, einen Wassergehalt von etwa 0,15 Gew.-%, einen Kupfer-II-chloridgehalt im Bereich von 40 bis 50 ppm, einen minimalen Gehalt an Kaliumjodid von 0,2 Gew.-% und einen Restgehalt an  $\epsilon$ -Polycaprolactam.
4. Polycaproatidfilm nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß er zusätzlich Natriumstearat im Bereich von 0,08 bis 0,20 Gew.-% enthält.

BEST AVAILABLE COPY